

**Granulated or pelleted gas generating substanc , suitable for use in airbags**

Patent Number: DE19531130  
Publication date: 1997-02-27  
Inventor(s): JACOB PETER DR (DE); WEIGAND HANS (DE)  
Applicant(s):: BAYERN CHEMIE GMBH FLUGCHEMIE (DE)  
Requested Patent: ☐ DE19531130  
Application Number: DE19951031130 19950824  
Priority Number(s): DE19951031130 19950824  
IPC Classification: C06D5/06 ; C06B31/02 ; C06B33/04 ; C06B21/00 ; A62D1/06 ; B60R21/26  
EC Classification: C06D5/06, A62D1/06  
Equivalents:

**Abstract**

A gas generating substance consists of an oxidising agent that is a nitrate of spinel-forming divalent metal, a nitrogen-rich cpd, a slag-forming agent that is the oxide of a spinel- forming trivalent metal or a perovskite-forming tetravalent metal. The nitrate and the oxide are in such proportions that when ignited, a spinel or perovskite is formed. An organic cpd. may also be present. Also claimed is a process for mfg. the gas generating substance that involves adding water so that the nitrate dissolves and then granulating the substance with drying and pressing it.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 195 31 130 A 1

21 Aktenzeich n: 195 31 130.2  
22 Anmeldetag: 24. 8. 95  
43 Offenlegungstag: 27. 2. 97

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 06 D 5/06  
C 06 B 31/02  
C 06 B 33/04  
C 06 B 21/00  
A 62 D 1/08  
B 60 R 21/26

DE 195 31 130 A 1

71 Anmelder:

Bayern-Chemie Gesellschaft für flugchemische  
Antriebe mbH, 84544 Aschau, DE

72 Erfinder:

Jacob, Peter, Dr., 84478 Waldkraiburg, DE; Weigand,  
Hans, 83308 Trostberg, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE	44 35 790 A1
=DE	94 16 112 U1
=WO	95 09 825 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Gaserzeugende Masse mit einem Verschlackungsmittel

57 Eine gaserzeugende Masse weist als Oxidator das Nitrat eines spinell- oder perowskitbildenden zweiwertigen Metalls und als Verschlackungsmittel das Oxid eines spinellbildenden dreiwertigen Metalls bzw. das Oxid eines perowskitbildenden vierwertigen Metalls auf. Der Oxidator und das Verschlackungsmittel liegen in einem äquimolaren Verhältnis vor, so daß die gebildete Schlacke ein Spinell oder ein Perowskit ist.

DE 195 31 130 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 97 802 089/259

6/29

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine gaserzeugende Masse nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Derartige gaserzeugende Massen werden für Gasgeneratoren verwendet. Das bekannteste Beispiel stellt der Gasgenerator für den Airbag als passives Rückhaltesystem für die Insassen von Kraftfahrzeugen dar. Daneben werden Gasgeneratoren z. B. für netzunabhängige Antriebsaggregate Schnellschlußventile u. dgl. verwendet.

Die bekannten gaserzeugenden Massen enthalten eine gasliefernde Hauptkomponente und einen Oxidator. Als gasliefernde Hauptkomponente werden stickstofffreie Verbindungen verwendet, insbesondere Metallazide oder stickstofffreie organische Verbindungen, wie Triaminoguanidin, als Oxidatoren z. B. Metallnitratre, vor allem Alkali- und Erdalkalimetallnitratre (vgl. DE-AS 22 36 175 und DE 44 35 790 A1). Um die Bildung eines stark alkalischen, lungengängigen und damit hochtoxischen bzw. korrodierenden Alkali- bzw. Erdalkalimetalloxid-Feinstaubes zu verhindern, der entsteht, wenn das Alkali- bzw. Erdalkalimetallnitrat mit der stickstoffreichen Verbindung umgesetzt wird, wird der Masse im allgemeinen Siliciumdioxid als Verschlackungsmittel zugesetzt (DE-AS 22 36 175 und DE 44 35 790 A1). Dadurch werden an Stelle der Alkali- bzw. Erdalkalimetalloxide die entsprechenden Silikate gebildet, die sich leichter filtrieren lassen und weniger alkalisch sind.

Aus DE 44 35 790 A1 ist es ferner bekannt, neben dem Alkali- bzw. Erdalkalimetalloxid als sauerstoffliefernde Substanz Eisen(III)oxid zu verwenden. Das Eisen(III)oxid soll zugleich zur Moderation des Abbrandes und zur Verbesserung der Schlackenbildung dienen.

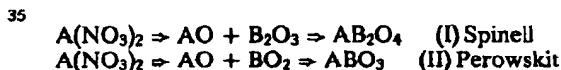
Die Alkali- bzw. Erdalkalimetallschlacke ist zwar weniger alkalisch als die Alkali- bzw. Erdalkalimetalloxide; sie besitzt aber dennoch eine erhebliche Alkalität. Demgemäß übt sie bei ungenügender Filterung eine erhebliche Reizwirkung aus. Auch führt sie zur Korrosion.

Dieses Problem tritt verstärkt bei gaserzeugenden Massen auf, die eine hohe Abbrandtemperatur besitzen. Dann liegt nämlich das Silikat als Schmelze vor, die sich nicht, jedenfalls nur schlecht filtrieren läßt. Zwar kann die Brennkammertemperatur durch Zusatz von Eisen(III)oxid, das das Nitrat als Oxidator zum Teil ersetzt, herabgesetzt werden, jedoch ist damit eine Absenkung der Gasausbeute verbunden.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine gaserzeugende Masse bereitzustellen, die ohne Absenkung der Gasausbeute eine nichttoxische bzw. nichtkorrodierende Schlacke bildet.

Dies wird erfindungsgemäß mit der im Anspruch 1 gekennzeichneten gaserzeugenden Masse erreicht. In den Ansprüchen 2 bis 15 sind vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Masse angegeben, und im Anspruch 16 ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung derselben.

Das heißt, nach der Erfindung wird als Oxidator das Nitrat eines zweiwertigen Metalls (A) und als Verschlackungsmittel das Oxid eines dreiwertigen oder vierwertigen Metalls (B) verwendet, so daß als Schlacke ein Spinell oder ein Perowskit der allgemeinen Formel  $AB_2O_4$  gebildet wird. Das heißt, die Schlackenbildung erfolgt nach folgender Gleichung (I) bzw. (II):



Die aus der erfindungsgemäßen Masse gebildete Schlacke besitzt eine gute Rückhaltefähigkeit in der Brennkammer. Vor allem weist sie einen pH-Wert im neutralen Bereich auf. Die Schlacke ist damit weder toxisch noch korrosiv. Zugleich besitzt die Schlacke eine hohe Porosität, bedingt durch die hohe Dichte im Vergleich zur gaserzeugenden Masse. Dies verhindert ein Mitreißen der gaserzeugenden Masse durch das ausströmende Gas. Da die gebildete Schlacke nicht alkalisch ist, kann die Masse nach ihrem Einsatz auch ohne Probleme entsorgt werden.

Damit eine quantitative Spinell- bzw. Perowskitbildung erfolgt, beträgt das Molverhältnis des Oxids des dreiwertigen Metalls zu dem Nitrat des zweiwertigen Metalls etwa 1 : 1, in der Praxis also zwischen 1,5 : 1 bis 1 : 1,2. Um die Bildung auch nur geringer Mengen eines Oxids des zweiwertigen Metalls auszuschließen, liegt das Oxid des drei(vier)wertigen Metalls vorzugsweise in einem geringen molaren Überschuß von 1,1 : 1 bis 1,5 : 1 gegenüber dem Nitrat des zweiwertigen Metalls vor.

Der Gewichtsanteil des drei(vier)wertigen Metalloids in der Masse beträgt vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Der Gewichtsanteil des Nitrats des zweiwertigen Metalloids wird nach der vorstehenden Reaktionsgleichung (I) bzw. (II) ermittelt.

Die gasliefernde Hauptkomponente der erfindungsgemäßen Masse wird durch eine stickstofffreie und/oder polymere organische Verbindung gebildet. Der Gewichtsanteil dieser gasliefernden Hauptkomponente beträgt vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% der Masse.

Das zweiwertige Metallnitrat ist vorzugsweise das Nitrat eines Erdalkalimetalls, wie Calcium- oder Strontiumnitrat. Daneben können auch die Nitratre anderer spinellbildender bzw. perowskitbildender zweiwertiger Metalle eingesetzt werden, beispielsweise Zink-, Magnesium-, Eisen(II)-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- oder Kupfernitratre.

Das dreiwertige spinellbildende Metalloxid ist vorzugsweise Eisen-, Aluminium-, Chrom- oder Vanadiumoxid. Besonders bevorzugt ist Eisen(III)oxid ( $Fe_2O_3$ ) und Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), so daß als Spinell  $AFe_2O_4$  bzw.  $AAAl_2O_4$  gebildet wird (mit A als zweiwertigem Metall).

Das Eisen(III)oxid bzw. Aluminiumoxid wirkt in der erfindungsgemäßen Masse also nicht als Oxidator, sondern als Verschlackungsmittel in Verbindung mit den Nitraten der zweiwertigen spinellbildenden Metalle.

Das vierwertige perowskitbildende Metalloxid ist vorzugsweise Titan-, Zirkon- oder Zinnoxid. Besonders bevorzugt ist Titan(IV)oxid ( $TiO_2$ ), so daß als Perowskit  $ATiO_3$  gebildet wird (mit A als zweiwertigem Metall).

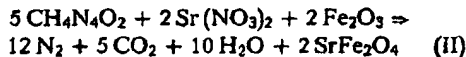
Das Titan(IV)oxid wirkt dabei nicht als Oxidator, sondern als Verschlackungsmittel in Verbindung mit den Nitraten der zweiwertigen perowskitbildenden Metalle.

Die stickstoffreiche Verbindung als gasliefernde Hauptkomponente kann eine anorganische oder eine organische Verbindung sein. Sie weist vorzugsweise mindestens drei Stickstoffatome im Molekül auf.

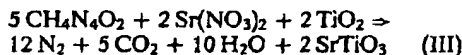
Als anorganische stickstoffreiche Verbindung kann ein Metallazid eingesetzt werden. Da das aus dem Metallazid gebildete Metall als Spinell bzw. Perowskit gebunden werden soll, können allerdings nur Azide zweiwertiger spinell-perowskitbildender Metalle verwendet werden, z. B. Calciumazid. Wenn zweiwertige Metallazide verwendet werden, muß der Molanteil des dreiwertigen spinellbildenden bzw. des vierwertigen perowskitbildenden Metalloxids entsprechend erhöht werden.

Vorzugsweise werden als stickstoffreiche Verbindungen organische stickstoffhaltige Verbindungen eingesetzt, insbesondere Nitroguanidin, Triaminoguanidinnitrat und 5-Aminotetrazol.

Bei Verwendung von Nitroguanidin als stickstoffreicher Verbindung, Strontiumnitrat als zweiwertigem Metallnitrat und Eisen(III)oxid als dreiwertigem Metalloxid erfolgt die Umsetzung der erfindungsgemäßen Masse also nach folgender Reaktionsgleichung:



Bei Verwendung von Nitroguanidin als stickstoffreicher Verbindung, Strontiumnitrat als zweiwertigem Metallnitrat und Titan(IV)oxid als vierwertigem Metalloxid erfolgt die Umsetzung der erfindungsgemäßen Masse nach folgender Reaktionsgleichung:



Statt oder neben der stickstoffreichen Verbindung kann die gasliefernde Hauptkomponente eine stickstofffreie oder stickstoffarme organische Verbindung, vorzugsweise eine stickstofffreie polymere organische Verbindung, wie Celluloseacetat, Polyoxymethylen oder Polyvinylacetat sein. Die stickstofffreie polymere organische Verbindung kann auch durch einen aushärtbaren Kunststoffbinder gebildet werden, beispielsweise Polyurethan oder Polybutadien.

Die erfindungsgemäße gaserzeugende Masse kann ferner einen Abbrandmoderator enthalten. Als Abbrandmoderatoren kommen beispielsweise Metalloxide, einschließlich Eisen(III)oxid, Ruß oder Graphit in Betracht. Der Anteil des Abbrandmoderators beträgt maximal 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gaserzeugenden Masse.

Ferner kann die erfindungsgemäße gaserzeugende Masse ein Preßhilfsmittel enthalten. Das Preßhilfsmittel kann beispielsweise Graphit, pyrogene Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) oder Magnesium-Stearat sein. Der Gehalt des Preßhilfsmittels beträgt maximal 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gaserzeugenden Masse.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Masse werden die Komponenten vorzugsweise in einer Kugelmühle bis zur gewünschten Homogenität und Kornverteilung gemahlen. Die Formgebung kann durch Verpressen, Extrudieren, Vergießen, Verwalzen oder Granulieren erfolgen. Die erhaltenen Treibsätze können als Stirnbrenner, Innen-Außen-Brenner, Mehrlochpulver, Pellets oder Granulat für Gasgeneratoren eingesetzt werden.

Wenn die Formgebung durch Verpressen erfolgt, wird das gemahlene Pulver mit Graphit versetzt und/oder granuliert. Zum Granulieren wird vorzugsweise dem Pulver eine solche Menge Wasser zugesetzt, daß das zweiwertige spinell- oder perowskitbildende Metallnitrat gelöst wird, worauf die Masse unter Trocknen granuliert wird. Das Verpressen kann mit Hilfe einer Rundläuferpresse zur Pelletierung oder einer Einstempel- oder Zweistempelpresse oder für größere Preßlinge mit einer Isostatpresse erfolgen.

Die erfindungsgemäße Masse ist insbesondere für Airbag-Gasgeneratoren, als Gasgenerator für netzunabhängige Antriebsaggregate und Schnellschlußventile sowie als Löschmittel und Treibmittel geeignet.

Die nachstehenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Die angegebenen Teile sind dabei Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

41,032 Teile Nitroguanidin, 33,5 Teile Strontiumnitrat, 25,265 Teile Eisen(III)oxid und 0,5 Teile Graphit werden zusammen in der Kugelmühle bis zu einer mittleren Korngröße von 5 µm gemahlen und anschließend zu Pellets verpreßt. Die erhaltenen Preßkörper weisen ein Verdichtungsverhältnis von 0,85 auf.

#### Beispiel 2

38,971 Teile Triaminoguanidinnitrat, 34,527 Teile Strontiumnitrat, 26,002 Teile Eisen(III)oxid und 0,5 Teile Graphit werden zusammen in der Kugelmühle bis zu einer mittleren Korngröße von 10 µm vermahlen und anschließend zu Preßkörpern verdichtet. Die erhaltenen Körper weisen ein Verdichtungsverhältnis von 0,87 auf.

#### Beispiel 3

45,167 Teile Triaminoguanidinnitrat, 36,727 Teile Strontiumnitrat, 17,606 Teile Aluminiumoxid und 0,5 Teile Graphit werden zusammen in der Kugelmühle bis zu einer mittleren Korngröße von 10 µm vermahlen und anschließend zu Preßkörpern verdichtet. Die erhaltenen Körper weisen ein Verdichtungsverhältnis von 0,9 auf.

Die nach den Beispielen 1 bis 3 gebildeten gaserzeugenden Massen wurden abgebrannt und der Rückstand in

Wasser suspendiert. Der in Wasser suspendierte Rückstand wies einen pH-Wert von etwa 7 auf.

#### Beispiel 4

- 5 47,159 Teile Nitroguanidin, 38,359 Teile Strontiumnitrat, 14,482 Teile Titan(IV)oxid werden zusammen in der Kugelmühle bis zu einer mittleren Korngröße von 15 µm gemahlen und anschließend zu Preßkörpern verdichtet. Die erhaltenen Preßkörper weisen ein Verdichtungsverhältnis von 0,86 auf.

#### Patentansprüche

- 10 1. Gaserzeugende Masse, bestehend aus einem Oxidator, einer stickstoffreichen Verbindung und/oder einer organischen Verbindung, einem Verschlackungsmittel sowie ggf. einem Abbrandmoderator und einem Preßhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator das Nitrat eines spinellbildenden zweiwertigen Metalls und das Verschlackungsmittel das Oxid eines spinellbildenden dreiwertigen Metalls oder eines perowskitbildenden vierwertigen Metalls ist, und das zweiwertige Metallnitrat und das dreiwertige oder vierwertige Metalloxid in einem solchen Molverhältnis vorliegen, daß die beim Abbrand der Masse gebildete Schlacke ein Spinell oder Perowskit ist.
- 15 2. Gaserzeugende Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid des drei- bzw. vierwertigen Metalls zu dem Nitrat des zweiwertigen Metalls in einem Molverhältnis von 1,5 : 1 bis 1 : 1,2 vorliegt.
- 20 3. Gaserzeugende Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis des drei- bzw. vierwertigen Metalloxids zu dem zweiwertigen Metallnitrat zwischen 1,5 : 1 und 1,1 : 1 beträgt.
4. Gaserzeugende Masse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des drei- bzw. vierwertigen Metalloxids in der Masse 10 bis 40 Gew.-% beträgt.
- 25 5. Gaserzeugende Masse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der stickstoffreichen Verbindung und/oder der organischen Verbindung in der Masse insgesamt 5 bis 80 Gew.-% beträgt.
6. Gaserzeugende Masse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zweiwertige Metall ein Erdalkalimetall oder Zink ist.
- 30 7. Gaserzeugende Masse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dreiwertige spinellbildende Metall Eisen, Aluminium, Chrom oder Vanadium und das vierwertige perowskitbildende Metall Titan, Zirkon oder Zinn ist.
8. Gaserzeugende Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffreiche Verbindung mindestens drei Stickstoffatome im Molekül enthält.
- 35 9. Gaserzeugende Masse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffreiche Verbindung eine organische Verbindung ist.
10. Gaserzeugende Masse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffreiche organische Verbindung Nitroguanidin, 5-Aminotetrazol oder Triaminoguanidinnitrat ist.
- 40 11. Gaserzeugende Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung eine polymere organische Verbindung ist.
12. Gaserzeugende Masse nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die polymere organische Verbindung Celluloseacetat, Polyoxymethylen, Polyvinylacetat oder ein Kunststoffbinder ist.
13. Gaserzeugende Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abbrandmoderator ein Metalloxid, Ruß oder Graphit ist.
- 45 14. Gaserzeugende Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Preßhilfsmittel Graphit, pyrogene Kieselsäure, Celluloseacetat oder Magnesiumstearat ist.
15. Gaserzeugende Masse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Verpressen, Extrudieren, Vergießen, Verwalzen oder Granulieren geformt ist.
16. Verfahren zur Herstellung der gaserzeugenden Masse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator, die stickstoffreiche Verbindung, bzw. die organische Verbindung, das Verschlackungsmittel sowie ggf. der Abbrandmoderator und das Hilfsmittel unter Zusatz einer solchen Menge Wasser gemischt werden, daß das zweiwertige Metallnitrat gelöst wird, worauf die Masse unter Trocknen granuliert und dann verpreßt wird.
- 50 17. Verwendung der gaserzeugenden Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 15 für Airbag-Gasgeneratoren, als Löschmittel oder als Treibmittel.
- 55
- 60
- 65